Über die Umsetzung zwischen Natriumsilikat- und Eisenchloridlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

vorgelegt

von

Paul Lincke

aus Stassfurt.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1908.

Erfurt

Buchdruckerei von Oscar Kunath

1908.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0075

Über die Umsetzung zwischen Natriumsilikat- und Eisenchloridlösungen.

Die Hauptveranlassung zu den in der vorliegenden Arbeit behandelten Versuchen über die Umsetzung zwischen Natriumsilikat- und Eisenchloridlösungen ist die, dass über dieses Gebiet, wie man sich bei der Durchsicht der vorhandenen Literatur überzeugen kann, noch sehr wenig gearbeitet ist. Dieser Umstand erscheint umso merkwürdiger, als doch die Silikate zu den verbreitetsten Stoffen unserer Umgebung gehören und es für den Chemiker sehr nahe liegt, die Kenntnisse über diese wichtigen und leicht zugänglichen Stoffe zu vervollkommenen und zu bereichern.

Die Silikate der Schwermetalle sind zwar hinlänglich bekannt, kommen sie doch in der Natur als Erze und Mineralien in grossen Massen vor. In der Technik und Industrie spielen sie als Schlacken, Emailleflüsse und dergl. eine wichtige Rolle, und schliesslich sind sie von grosser Bedeutung für die Farbenindustrie. Jedoch hat man über sie mehr Einzelkenntnisse als allgemeine, da sich die Untersuchungen meist auf ihre Eigenschaften, Aufschliessung, quantitative und qualitative Analyse beziehen und daher mehr von analytischem, beziehungsweise mineralogischen oder rein technischem Interesse sind.

Schematisch, nach allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkten sind die Silikate fast nicht untersucht. Die Mehrzahl dieser Untersuchungen beschäftigt sich ferner mit solchen Silikaten, die in Schmelzfluss entstanden sind, nur

wenige mit auf nassem Wege gebildeten. Über diese, und zwar speziell die Eisensilikate hat Hennis [1]) als erster planvoll gearbeitet und auch die Literatur eingehend besprochen. Hennis machte nun sehr auffallende Beobachtungen an Ferrisilikaten, deren Deutung in befriedigender Weise nicht gelang. Es war daher nötig, seine Versuche unter genauester Definierung der Versuchsbedingungen zu wiederholen, um herauszufinden, welches die Ursachen der beobachteten Erscheinungen sind.

Schon Hennis hatte nachgewiesen, dass die Umsetzung zwischen Na_2SiO_3 = und $FeCl_3$ = lösungen keineswegs nach dem einfachen Schema:

$$3\ Na_2SiO_3 + 2\ FeCl_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\ NaCl$$

verläuft, sondern dass vielmehr der Prozess bei weitem verwickelter ist. Es entstehen bei der Umsetzung Kolloide, sodass ausser den gewöhnlichen Reaktionen noch die unaufgeklärten dazukommen, welche durch die kolloidische Beschaffenheit der Niederschläge bedingt werden. Dafür, dass Hennis seine Ergebnisse nicht in ganz befriedigender Weise zu deuten vermochte, können zwei Umstände die Ursache sein. Erstens ging er von einem Natriumsilikat aus, dessen Zusammensetzung insofern nicht genau definiert war, als ihm noch kein krystallisiertes Salz zur Verfügung stand, sondern er seine Lösungen im Verhältnis 2 Na: 1 SiO_2 aus Natronlauge und hydratischer Kieselsäure herstellte.

Nach den Versuchen von Mylius & Groschuff [2]) sind zwei Arten von Kieselsäure zu unterscheiden, eine α-Kieselsäure, welche durch Eiweiss nicht gefüllt wird und eine β-Kieselsäure, bei welcher dies der Fall ist.

α-Säure erhält man nur, wenn man hydratische Kieselsäure in Natronlauge in der Kälte löst. Steht diese Lösung längere Zeit im Zimmer oder erhitzt man sie oder löst man

[1]) Dissertation, Erlangen 1906.
[2]) Mylius & Groschuff, Ber. XXXIX. 1. (190).

SiO_2 in der Wärme in Natronlauge, so geht die α-Form des Anions in die β-Form über. Lösungen von krystallisiertem Na_2SiO_3 in der Kälte bereitet, enthalten dagegen die α-Form. Zweitens wurde bei Hennis' Versuchen der Einfluss der Zeit auf das Ergebnis der Umsetzungen nicht gleichmässig untersucht, was, wie unten ersichtlich wird, von der grössten Wichtigkeit ist.

Mir stand ein krystallisiertes Na_2SiO_3 zur Verfügung, und ausserdem wurde in den folgenden Versuchsreihen grosser Wert auf die genaue Beobachtung der Zeitverhältnisse gelegt.

Die Versuche wurden sämtlich mit wässerigen Lösungen in der Weise ausgeführt, dass eine Eisenchloridlösung von genau festgestelltem Gehalt mit einer ebensolchen Silikatlösung in genau bekannter Menge unter Beobachtung der Temperatur zusammengegossen wurde, beide in ein drittes Gefäss in einem Zuge, wenn nicht anders bemerkt. Im Laufe der Versuche erwies es sich als notwendig, die Versuchslösungen abzuwägen, statt sie abzumessen. Denn schon ein Überschuss weniger Tropfen, d. h. einiger Zehntel ccm, einer der reagierenden Lösungen genügt, die Resultate vollkommen zu verändern. Nun ist es leicht, auf einer genügenden Wage Lösungen von einigen hundert ccm auf 0,01 g abzuwägen, während die Messung mit der gleichen Genauigkeit nur zufällig gelingen kann.

Ausgangslösungen.

Es ist nötig vor der Betrachtung der eigentlichen Versuche auf diese Ausgangslösungen, auf ihre Herstellung und Analyse näher einzugehen. Die Konzentration beider Lösungen wurde so gewählt, dass sie ungefähr $^1/_5$ molecular waren.

1. Die Eisenchloridlösung.

Da sich in Lösungen von Eisenchlorid nach einiger Zeit ein Bodensatz von basischen Eisensalzen bildet,

wurde erst nach mehrtägigem Stehen filtriert, um den Ablauf aller hydrolytischen Vorgänge abzuwarten, worauf sich die Lösung auch in der Tat Monate lang klar hielt. Bei der Analyse der Lösung konnte ich die von Schweizer gemachte Beobachtung bestätigen, dass sich nämlich das Molecularverhältnis von Fe:Cl nicht verhält wie 1:3, sondern dass etwas weniger Cl vorhanden ist. So fand Schweizer im Sommer 1906 in einem $FeCl_3$ präparat von Kahlbaum

$$Fe : Cl = 1 : 2{,}955.$$

1907 fand ich in dem gleichen Präparat, also nach etwa Jahresfrist nur noch

$$Fe : Cl = 1 : 2{,}922, \text{ bezw. } 1 : 2{,}908.$$

Der Chlorgehalt wurde mit einer genau titrierten und gravimetrisch bestimmten Salzsäure korrigiert, sodass eine Lösung mit dem genauen Molecularverhältnis 1 : 3 resultierte.

2. Die Silikatlösung

wurde aus einem genau definierten Natriummetasilikat, welches nach Angaben von Jordis[1]) dargestellt und gereinigt wurde, hergestellt. Auch diese Lösung liess ich aus gleichen Gründen mehrere Tage absetzen, und filtrierte erst dann. Bei der Analyse ergab sich, dass das Natrium in etwas geringerer Menge, als das Molecularverhältnis erfordert, vorhanden war. Der Fehlbetrag wurde in Gestalt der berechneten Menge noch zugesetzt.

Analysengang.

Auch bei der Analyse der Reaktionsgemische, konnten gewisse Beobachtungen gemacht werden, die nicht ohne Bedeutung sind. So war es von vornherein gar nicht ausgeschlossen, dass nach dem Abrauchen mit Salzsäure das gebildete Kieselgel noch Einschlüsse von Eisen besitzt und so ein Fehler entsteht, oder dass etwa durch das

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 56 (1907) 311.

Filter gelaufene Kieselsäure später bei der Eisenbestimmung mit ausfällt. Ein besonderer Versuch, bei dem ein Gemisch von bekannten Mengen Eisenchlorid und Natriumsilikat analysiert wurde, zeigte, dass die erhaltenen Werte den angewandten Mengen in befriedigender Weise entsprachen.

a.) Angewandt: 0,5822 g $Na_2 SiO_3$ + 0,5741 g $Fe Cl_3$
gefunden: 0,1010 g $Si O_2$; 17. 34% $Si O_2$ [berechn. 17. 41%]
0,1744 g $Fe_2 O_3$; 21. 25% Fe [berechn. 21. 35%]

b.) Angewandt: 0,5161 g $Na_2 SiO_3$ + 0,5598 g $Fe Cl_3$
gefunden: 0,0897 g SiO_2; 17. 38% $Si O_2$ [berechn. 17. 41%]
0,1719 g Fe_2O_3; 21. 48% Fe [berechn. 21. 35%]

Bei der Ausführung der Analyse musste noch auf verschiedene Punkte Rücksicht genommen werden, die hier kurz erwähnt seien.

Da das Eisenchlorid schon bei 100° flüchtig ist,[1]) musste beachtet werden, dass die gebildete Gelschicht nicht ganz zur Trockne eindampft, sondern dass immer noch Feuchtigkeit vorhanden bleibt, da das Eisenchlorid sich unter diesen Bedingungen auch bei Temperaturen, die etwas über 100° liegen nicht verflüchtigt.[2])

Das Kieselgel von allen Beimengungen von Eisen zu befreien ist nur dann möglich, wenn beim Dekantieren mit salzsäurehaltigem Wasser, das Gel mit einem Gummiwischer gründlich zerdrückt und auf dem Filter noch 5—10 mal ausgewaschen wird. Sonst halten die zusammengeballten Kieselsäureteilchen Eisen zurück, wie man sofort sieht, wenn man sie bei Gegenwart von Salzsäure zerdrückt.

Vor der Eisenfällung mit Ammoniak empfiehlt es sich, die Lösung wegen der in grossem Überschuss vorhandenen Salzsäure bis auf ein Minimum einzudampfen, um eine

---

[1]) Rose.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. Bd. 39 (1900) S. 516.

übermässige Bildung von Chlorammonium zu verhindern. Die Ammoniaksalze kriechen nämlich, wenn man für die Natriumbestimmung eindampft, sehr leicht über, so dass Verluste entstehen können; auch ist das Abrauchen grosser Mengen sehr lästig.

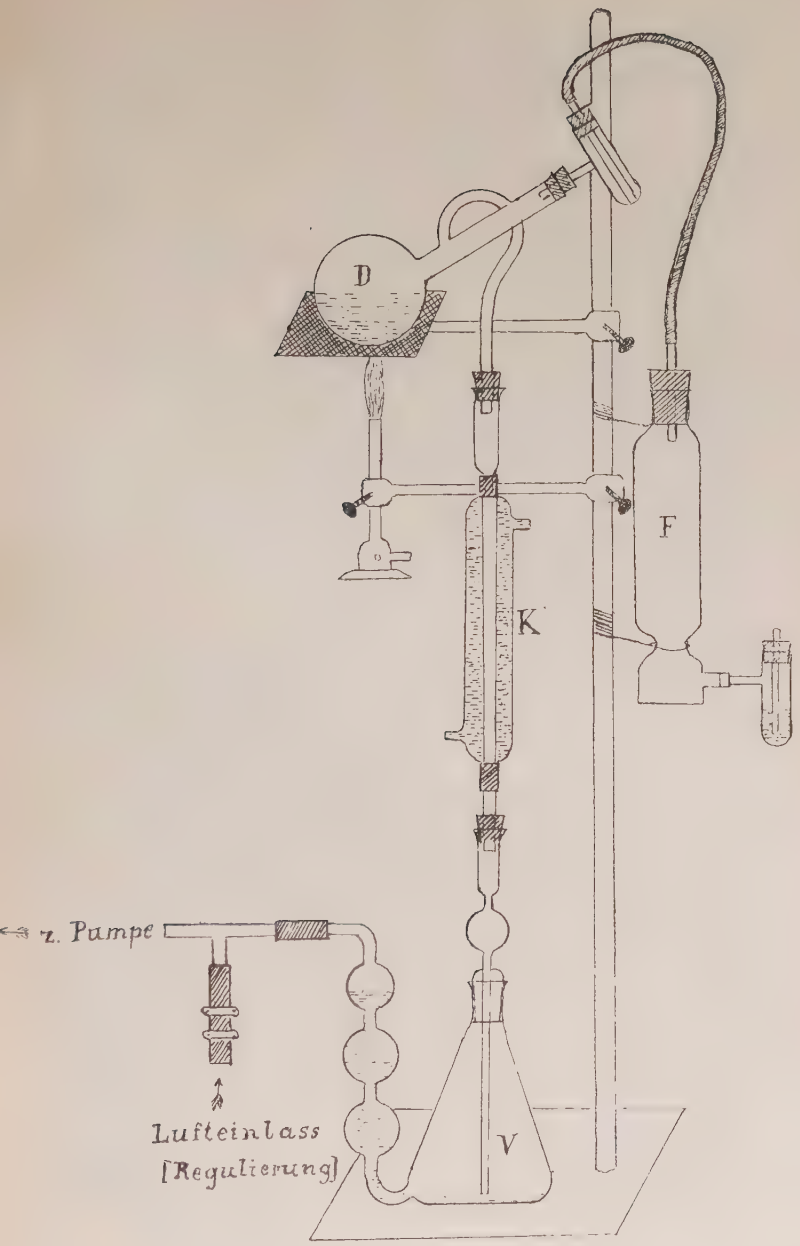
Die Eisenfällung wurde mit einem destillierten und so von Pyridinbasen und anderen organischen Beimengungen befreiten Ammoniaklösung vorgenommen. Der Niederschlag von Eisenhydroxyd, der durch Ammoniak entsteht, hat bekanntlich die Eigenschaft, Chlor mit grosser Hartnäckigkeit festzuhalten.

Selbst nach 10maligen Auswaschen war das Filtrat noch nicht chlorfrei. Benutzt man jedoch heisses, ammoniakalisches Wasser, so ist der Niederschlag schon nach 2—3maligen Waschen frei von jeder Spur von Chlor.

Das Natrium wurde als Chlorid bestimmt. Es erwies sich dabei als praktisch, das fast zur Trockne eingedampfte Chlornatrium nochmals mit Wasser aufzunehmen, da auf diese Weise ein Verspritzen vermieden wird, das von noch vorhandener Salzsäure verursacht ist. Das Eindampfen geschah zweckmässig zunächst auf dem Sandbad, dann auf einem Asbestdrahtnetz und schliesslich über einem gewöhnlichen Drahtnetz und Ringbrenner. Man kann auf diese Weise die Temperatur so allmählich steigern, dass ein Verlust ausgeschlossen ist.

Das Chlor wurde stets in einer besonderen Probe durch Destillation mit $H_2 S. O_4$ auf folgende Weise bestimmt, da eine andere Bestimmung wegen des erforderlichen Abrauchens mit Salzsäure nicht möglich ist. Zur näheren Erläuterung diene die folgende Figur.

In dem oben befindlichen Destillationskolben (D), der schief gelagert sein muss, weil der Inhalt beim Erhitzen ungewöhnlich heftig stösst, wird die Salzsäure durch Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure freigemacht und über destilliert. Die Dämpfe passieren einen


D
F
K
z. Pumpe
Lufteinlass
[Regulierung]
V

senkrechten Kühler (K) und werden unten in der Vorlage (V) in Natronlauge absorbiert.

Um die Destillation zu regulieren, besonders Chlorverluste durch das Stossen zu vermeiden, wird ein langsamer trockener Luftstrom durch die ganze Apparatur hindurch gesaugt, der durch Vorlagen (F) gereinigt ist.

Bei der Destillation mussten ferner unbedingt Granatperlen und Platinschnitzel im Kolben vorhanden sein, da sonst durch die überaus heftigen Stösse der Apparatur und der Analyse Gefahr droht. Der Endpunkt der Destillation ist leicht daran zu erkennen, dass schwere Dämpfe von Schwefelsäure erscheinen.

In der Vorlageflüssigkeit wird dann nach sorgfältigen Ausspülen das Chlor wie üblich als Chlorsilber gefällt und gewogen.

I. Versuchsreihe.

Bei dem 1. Versuche wurden die beiden Lösungen in äquivalenten Mengen zusammengegossen. Es wurde ein Reaktionsgemisch erhalten von schwach saurer Reaktion, gleichzeitig bildete sich ein lockeres, braunes Gel. Die Filtration erfolgte sofort, und zwar wie zunächst immer bei dieser Versuchsreihe ohne Rücksicht auf die Zeit zu nehmen, d. h. darauf, wie lange das Gemisch stand und wie lange die Filtration dauerte. Die Filtration erfolgte durch ein gewöhnliches Filter ohne Saugpumpe und ging daher etwas langsam von statten. Das Filtrat, das zunächst trüb durchlief und darum nochmals auf das Filter gegeben wurde, war ziemlich dunkelgelb gefärbt.

Die einzelnen Analysen der Filtrate und Bodenkörper sollen hier nur soweit angegeben werden, dass das Molecularverhältnis der vier enthaltenen Stoffe zu einander. bezogen auf $SiO_2 = 1$, ersichtlich ist. Eine ausführliche Zusammenstellung der einzelnen Analysen in tabellarischer

Form, aus der auch die angewandten Mengen, die Prozent- und Molzahlen ersichtlich sind, wird dann am Ende jeder Versuchsreihe beigefügt werden.

1. Analyse: Angew. 1 SiO_2: 1 Na_2O : 0,33 Fe_2O_3 : 2 Cl.

Filtrat I.

	SiO_2		Na		Fe		Cl	
	%	Mol. = (1)	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.
a.)	0,25	1	0,09	0,9432	0,09	0,3890	0,13	0,8857
b.)	0,17	1	0,06	0,8952	0,06	0,3815	0,09	0,9018

Bodenkörper I.

2,74	1	0,71	0,6789	1,64	0,6486	0,91	0,5656

Schon aus diesen Analysen ist zu ersehen, dass die Reaktion, wie schon oben erwähnt, keineswegs nach dem Formelschema:

$$2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\,NaCl$$

verläuft. Wäre dies der Fall, so müsste das Filtrat völlig eisen- und kieselsäurefrei sein und eine Lösung von reinem Chlornatrium darstellen.

Wie man aber schon an der ziemlich dunkeln Farbe der Lösung sieht, enthält sie noch erhebliche Mengen von Eisen und auch Kieselsäure. Ausserdem sind aber die Mengen von Na und Cl, Fe und SiO_2 nicht äquivalent; ferner wurden 0,333 Fe_2O_3 : 1 SiO_2 angewandt, während 0,38 : 1 in den Filtraten enthalten sind. Im Bodenkörper ist also Cl und Na, letzteres im Überschuss enthalten, während Eisen in relativ zu geringer Menge vorhanden ist.

2.) Die schwachsaure Lösung I wurde nun mit Alkali neutralisiert und es bildete sich ein Bodenkörper mit folgenden Molecularverhältnissen:

Bodenkörper I a.

SiO_2		Na		Fe		Cl	
%	Mol.(=1)	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.
2,50	1	0,37	0,3878	1,03	0,4452	1,16	0,790
2,53	1	0,42	0,4349	1,06	0,4529	—	—

Es ist hierbei auffallend, dass trotz des Zusatzes von Alkali der Natrium-Gehalt des Bodenkörpers I a gegen I zurückgeht, während der Eisen- und Chlor-Gehalt gestiegen ist. Es fand also irgend ein Umsatz statt!

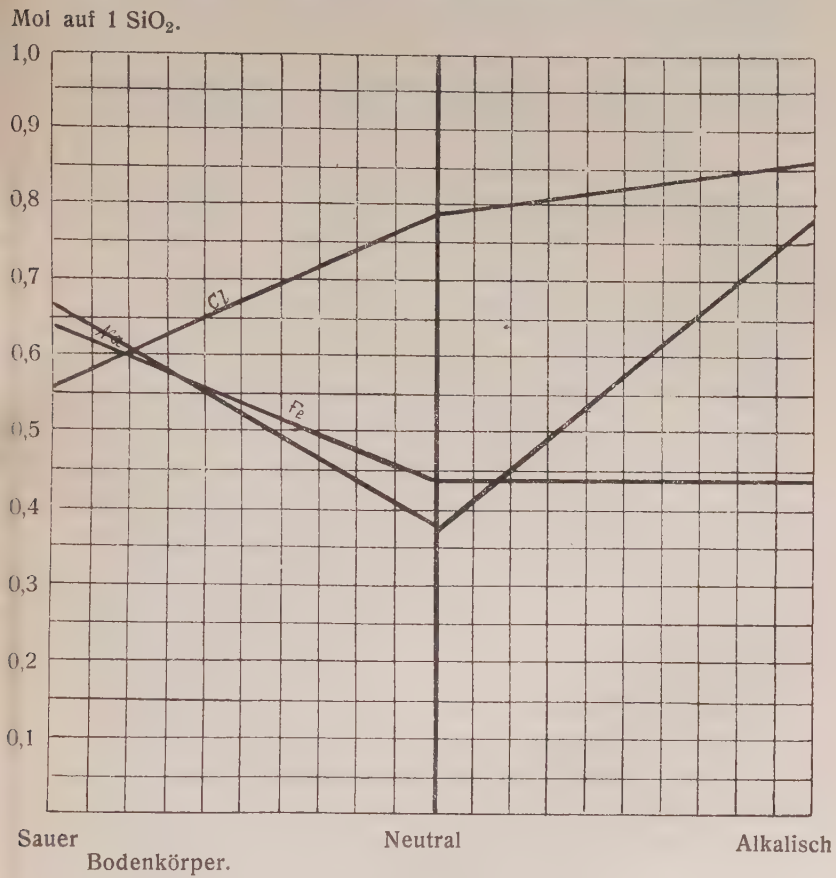
Das neutrale Filtrat Ia wurde nun weiter mit Alkali versetzt bis zur alkalischen Reaktion. Es war hierbei zu bemerken, dass ein merkwürdig grosser Alkalizusatz nötig war um alkalische Reaktion zu erhalten. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Bodenkörpers I b.

Bodenkörper I b.

SiO_2		Na		Fe		Cl	
%	Mol. (=1)	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.
2,38	1	0,71	0,7818	0,97	0,4404	1,20	0,8588

Der Eisengehalt bleibt gegen I gleich; dagegen wird sehr viel Natrium aufgenommen, mehr als Bodenkörper I hatte; zugleich steigt der Cl-Gehalt. Beim Vergleich der Analysen der 3 Bodenkörper findet man, dass die Zusammensetzung des in alkalischer Lösung erhaltenen Niederschlages dem aus der ursprünglichen sauren Lösung wieder beinahe entspricht, weil besonders der Natriumgehalt wieder gestiegen ist. In dem Bodenkörper des

neutralen Gemisches ist also am wenigsten Natrium enthalten und es lässt sich so scheinbar auch der oben erwähnte auffallend grosse Alkalizusatz erklären, wenn man bedenkt, dass der in alkalischer Lösung sich



bildende Bodenkörper annähernd den doppelten Natriumgehalt besitzt, als der in neutraler Lösung, der also aufgenommen werden musste. Die beigegebene Kurventafel lässt die Veränderung in den Verhältnissen der Bestandteile deutlich erkennen.

Um auch den Umsetzungsprozess bei höheren Temperaturen näher zu beobachten, wurde das ursprüngliche Filtrat I eine Stunde lang gekocht. Die Lösung nahm sofort eine viel dunklere Farbe an; ausserdem bildete sich ein Gel.

Filtrat 1 h.

SiO_2		Na		Fe		Cl	
%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.
0,27	1	0,10	0,9636	0,009	0,036	0,11	0,707
0,31	1	0,11	0,9208	0,01	0,0383	—	—

Bodenkörper I h.

2,50	1	0,37	0,3878	0,95	0,4107	0,83	0,5656

Als Unterschied von dem auf kaltem Wege erzielten Reaktionsgemisch Ia ist hier ein Mehrgehalt von Eisen im Filtrat festzustellen, was sich auch schon äusserlich an der dunklen Farbe bemerkbar macht, während sich bei den übrigen Bestandteilen keine auffallende Abweichung zeigt. Der Chlorgehalt des Niederschlages Ih ist geringer als der von Ia, also ist das Eisen mit Chlor zusammen ins Filtrat übergegangen.

Bei der Filtration des ursprünglichen Reaktionsgemisches, welches wegen der etwas grossen Menge in zwei Portionen vorgenommen wurde, zeigte sich schon äusserlich, dass die beiden Filtrate nicht gleichartig sein konnten, weil das eine hell, das andere dunkel gefärbt war. Es liegt auf der Hand, dass daran die verschiedenen Zeiten schuld sind. Der eine Teil des Gemisches hatte länger gestanden, als der andere; die Filtration hatte ungleiche Zeiten in Anspruch genommen; der gebildete Bodenkörper und die darüber befindliche Flüssigkeit waren also ungleich lang in Berührung gewesen und

hatten verschieden lange Zeit aufeinander einwirken können; dass dann auch die chemische Reaktion in jedem Fall zu einem anderen Ergebnis geführt haben leuchtet ein.

Das Filtrat des älteren Gemisches, um damit kurz das zu bezeichnen, bei welchem der Umsetzungsprozess länger dauerte, war viel heller gefärbt als das andere. Sie wurden deshalb beide analysiert.

IIa. Dunkeles Filtrat.

SiO_2		Na		Fe		Cl	
%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.
0,28	1	0,09	0,8420	0,006	0,0232	0,03	0,1825

IIb. Helles Filtrat.

0,22	1	0,12	1,429	0,001	0,0054	0,10	0,782

Beim Vergleich der beiden Analysen ist deutlich zu ersehen (s. Tabelle), dass im hellen Filtrat viel mehr Na und Cl enthalten ist als im dunkeln, dass also die Umsetzung hier weiter vorgeschritten war. Auch hier sind aber Na und Cl nicht äquivalent! Sonderbarerweise ist der relative Eisengehalt des hellen Filtrates höher als der des dunkeln, während es absolut genommen weniger Fe enthält, als das andere.

Diese Beobachtung ist nun von grosser Wichtigkeit, weil er deutlich anzeigt, welch eine grosse Rolle bei all diesen Umsetzungen die Zeit spielt. Man muss also, um ein genaues Bild von der Art und Weise der Umsetzung zu bekommen, genau die Dauer des Prozesses in jedem einzelnen Falle kennen. Dies wurde nun in den folgenden Versuchsreihen genau durchgeführt.

II. Versuchsreihe.

Wieder wurden äquivalente Volumina der beiden Lösungen zusammengegossen. Von dem erhaltenem Gemisch, welches neutral reagierte, wurde jedoch nur ein kleiner Teil, etwa 150 ccm sofort filtriert. Um die Filtration möglichst zu beschleunigen, wurde dabei vorsichtig abgesaugt; ein Filtrat III, 13 konnte nach Ablauf von 13 Min. erhalten werden.

Es war gelb gefärbt und opalisierte noch:

Angewandt 1 SiO_2 : 1 Na_2O : 0,33 Fe_2O_3 : 2 Cl.

Filtrat: III, 13a.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ =
1 : 1,274 : 1,932 : 0,9482.

Ein zweites Filtrat III, 23 wurde nach 23 Min. erhalten. Die Farbe war ganz hellgelb und eine Trübung nicht mehr vorhanden. Es hatte folgende Zusammensetzung:

Filtrat: III, 23a

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ =
1 : 4,039 : 0,3879 : 7,7.

Man ersieht, dass schon bei einer solch geringen Zeitdifferenz von 10 Min. Filtrate von vollkommen verschiedener Zusammensetzung erhalten werden.

Das 3. Filtrat III, 83 wurde erhalten nach einer Stunde 23 Min. Es hatte nur eine ganz geringe Gelbfärbung.

Filtrat: III, 83a

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ =
1 : 5,394 : 0,1127 : 9,432.

Die drei Analysen zeigen, dass die eigentliche Umsetzung zwischen dem Eisenchlorid und dem Natriumsilikat langsam verläuft, sodass in der ersten Fraktion noch der grösste Teil der Eisenverbindungen gelöst ist. Das Verhältnis zu SiO_2 zeigt, dass dagegen sofort Silikate ausfallen, merkwürdigerweise mit viel Cl und einem Teil des Na.

Aber schnell nimmt die Menge des Eisens ab, das

mit SiO_2 zusammen ausfällt, daher steigt die Menge Na und Cl, berechnet auf $SiO_2 = 1$ so stark; Cl geht aus dem Niederschlage wieder ins Filtrat über.

Es wurde anschliessend hieran der Bodenkörper, der nach der letzten Filtration hinterblieb, untersucht. Dieser entspricht allerdings nicht einem einzelnen der drei Filtrate, sondern er ist mehr ein Sammelprodukt. Die gefundenen Werte entsprechen also nicht ganz der Zusammensetzung die man erhalten hätte, wenn die ersten Fraktionen nicht entzogen worden wären.

Man kann sich aber immerhin ein Bild von der Zusammensetzung des Bodenkörpers und von dem Grad der Umsetzung nach 1 Std. 23 Min. machen.

Bodenkörper: III, 83b.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

a) 1 : 0,0838 : 0,3914 : 0,0144

b) 1 : 0,0855 : 0,3908 : 0,0146

Die Mengen sind nicht äquivalent; auch ist mehr Fe_2O_3 im Verhältnis zu SiO_2 vorhanden als angewandt wurde. Der Chlorgehalt ist auffallend gering.

Der nächste Versuch wurde nach 5 Stunden abgeschlossen. Die Farbe des Filtrates ist fast ganz verschwunden. Filtrat und Bodenkörper wurde zweimal analysiert.

Filtrat: III, 300a.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

a) 1 : 6,619 : 0,2577 12,13

b) 1 : 6,465 : 0,2819 12,87

Bodenkörper III, 300b.

a) 1 : 0,1979 : 0,3640 : 0,0977

b) 1 : 0,1841 : 0,3601 : 0,0943

Eisen und Kieselsäure fallen mehr und mehr aus; die Komponenten nähern sich den äquivalenten Verhältnissen. Dies beweist auch das nächste Filtrat III, 1440a, das nach

24 Stunden erhalten wurde; es zeigte nur noch eine Spur von einer Färbung.

Filtrat: III, 1440a

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

a) 1 : 9,679 : 0,2373 : 19,57

b) 1 : 9,443 : 0,2767 : 19,41

Bodenkörper III, 1440b

a) 1 : 0,1059 : 0,3374 : 0,1196

b) 1 : 0,0927 : 0,3614 : 0,1109

Schliesslich wurde das ursprüngliche Gemisch, das schon Tage lang gestanden hatte, noch längere Zeit an das Rührwerk gestellt. Das erhaltene Filtrat war jetzt vollkommen wasserhell und klar und reagierte neutral.

Filtrat: III, ∞ a.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

a) 1 : 10,763 : 0,3007 : 24,161

b) 1 : 10,67 : 0,3066 : 23,23

Bodenkörper III, ∞ b.

a) 1 : 0,0900 : 0,3875 : 0,1042

b) 1 : 0,079 : 0,3839 : 0,0948

Man erkennt deutlich, dass der Bodenkörper Na zurückhält, daher der Überschuss an Cl im Filtrate.

Da es von Interesse ist, auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers gleich in den ersten Minuten des Umsetzungsprozesses zu kennen, wurde ein Versuch unter ganz gleichen Bedingungen, jedoch mit kleineren Lösungsmengen, um schneller filtrieren zu können, angestellt. Es zeigte sich aber, dass vollständige Trennung von Filtrat und Bodenkörper trotz heftigen Absaugens vor 13 Min. nicht möglich war, weil sich erst eine genügend dicke Gelschicht bilden muss, wenn das Filtrat klar durchlaufen soll. Dieser nach 13 Min. erhaltene Bodenkörper würde also dem ersten Filtrat dieser Versuchsreihe entsprechen.

Bodenkörper: IVb, 13.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

a) 1 : 0,3629 : 0,2503 : 0,3152

b) 1 : 0,3206 : 0,2424

Angewandt: 1,0 : 1,0 : 0,33 : 2,00.

Auch das Filtrat dieses Versuches wurde analysiert, weil sie gleichzeitig als Kontrollanalyse dienen kann. Die Analyse ergiebt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem früher erwähnten Filtrat (nach 13 Min.), ein deutliches Zeichen dafür, dass die Lösungen in dem richtigen Verhältnis zusammengegossen wurden und dass andrerseits der Umsetzungsprozess in allen Fällen bei gleichen Versuchsbedingungen in der gleichen Weise verläuft.

Filtrat: IVa, 13.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl =$

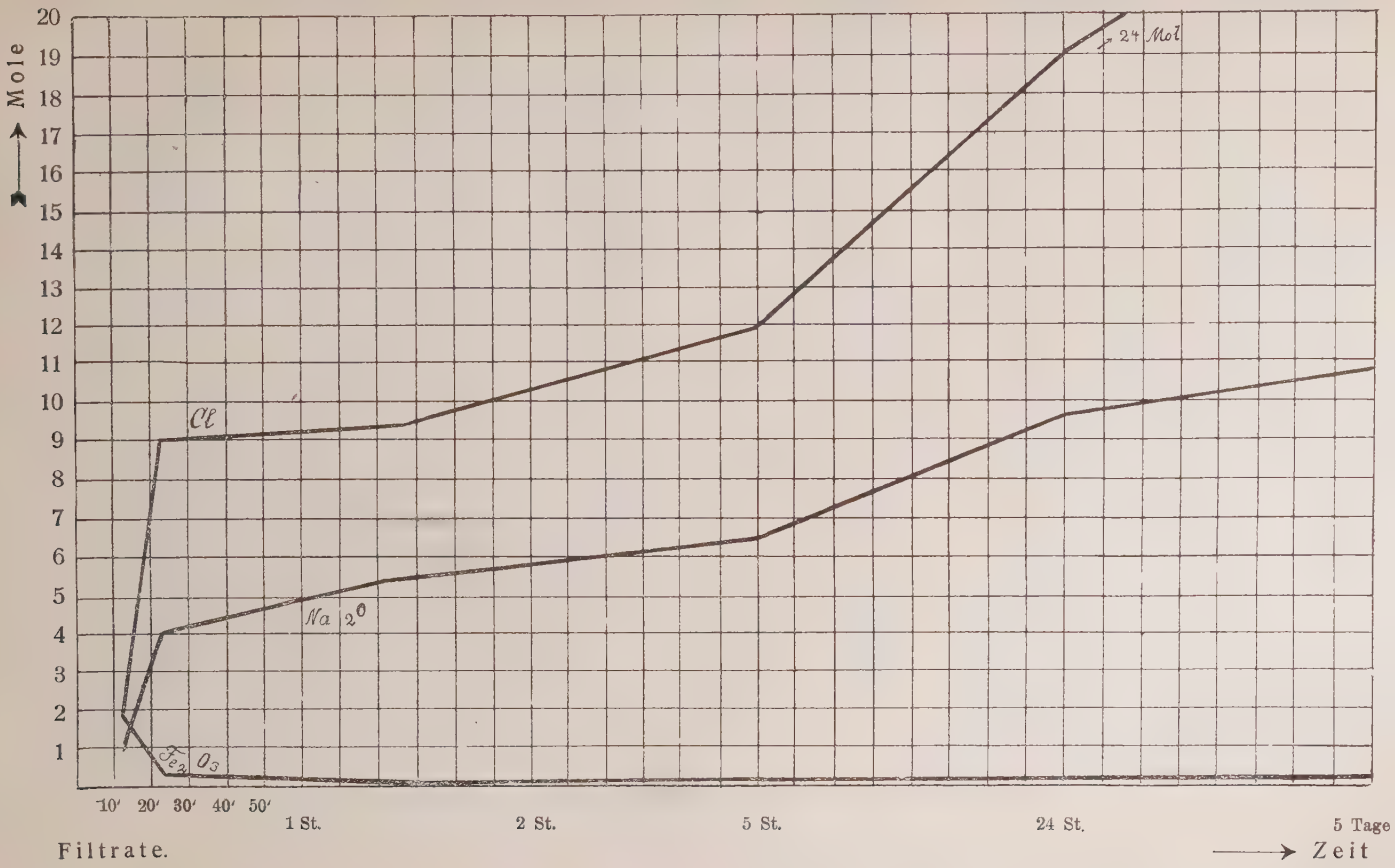
1 : 1,19 : 1,974 : 0,9074

Die an den ersten drei Versuchen beobachtete stetige Abnahme des Kieselsäure- und Eisengehaltes mit der Zeit und das Steigen des Natrium- und Chlorgehaltes setzt sich demnach fort bis zu einem gewissen Punkte, dem Endpunkt der Reaktion. Vorher ist also der Prozess noch im Ablauf begriffen. Äusserlich schon lässt sich erkennen, wann dieser Punkt ungefähr erreicht ist, nämlich daran, dass die über den Bodenkörper stehende Flüssigkeitsschicht farblos wird.

Alle vorher vorgenommenen Versuche wurden demnach unterbrochen, ehe die Umsetzung vollkommen zu Ende war, auch die Versuche von Hennis, denn er erhält stets gefärbte Filtrate. Nur der letzte nach 5 Tagen abgeschlossene Versuch zeigt uns die Zusammensetzung von Filtrat und Bodenkörper nach dem praktisch vollendeten Prozesse. Die beigefügte Kurve macht den Verlauf der Umsetzung und ihre einzelnen Phasen nach bestimmten Zeitabschnitten

	Angew. Subst.	SiO_2			Na_2O			
	gr	gr	%	Mol.	NaCl gr	%	Mol.	gr
Versuch 1: Reaktionsgemisch neutral.								
Filtrat 1, nach 13′: [$III_{a_{13}}$]								
	75,6025	0,1947	0,258	0,0043	0,4806	0,337	0,0053	0,9958
Filtrat 2, nach 23′: [$III'_{23}a$]								
	75,8835	0,0838	0,110	0,0018	0,6558	0,459	0,00738	0,0860
Filtrat 3, nach 1 Std. 23′: [$III'_{83}a$]								
	76,0685	0,0734	0,096	0,0016	0,7670	0,535	0,00862	0,0219
	76,0685	0,0565	0,074	0,0012	0,5708	0,399	0,0064	0,0199
Bodenkörper von Filtrat 1, 2 und 3 [$III_{83}b$]								
	2,3100	0,1672	7,23	0,1197	0,0273	0,627	0,01004	0,1732
	4,1060	0,2960	7,208	0,1193	0,0490	0,633	0,0102	0,3067
Filtrat 4, nach 5 Std. [$III_{300}a$]								
	75,6825	0,0330	0,044	0,0007	0,4203	0,297	0,0048	0,0225
	75,6825	0,0316	0,040	0,0007	0,3809	0,267	0,00446	0,0235
Bodenkörper [$III_{300}b$]								
	4,9532	0,3485	7,036	0,1165	0,1336	1,430	0,0231	0,3357
	4,8222	0,3385	7,019	0,1162	0,1208	1,329	0,0214	0,3327
Filtrat 5 nach 24 Std. [$III_{1440}a$]								
	75,8940	0,0387	0,051	0,0008	0,7257	0,508	0,00817	0,0243
	75,8940	0,0353	0,047	0,0008	0,6457	0,452	0,00727	0,0258
Bodenkörper [$III_{1440}b$]								
	4,7943	0,2320	4,840	0,0801	0,0474	0,5248	0,0085	0,2071
	4,3401	0,1993	4,591	0,07602	0,0358	0,4378	0,0071	0,1905
Versuch 2. Gemisch steht 5 Tage am Rührwerk. Schwach sauer.								
Filtrat [III ∞a]								
	75,8828	0,0391	0,052	0,0009	0,8152	0,57017	0,0092	0,0311
	75,8828	0,0413	0,054	0,0009	0,8531	0,5969	0,0107	0,0335
Bodenkörper [III ∞b]								
	3,9425	0,2120	5,377	0,0890	0,0355	0,4778	0,0077	0,2173
	3,8898	0,2099	5,396	0,0893	0,0322	0,439	0,0071	0,2148
Versuch 3, nach 13′: [$IV_{13}b$] fast neutral.								
Bodenkörper								
	4,8033	0,0963	2,064	0,0332	0,0677	0,7481	0,01205	0,0638
	4,7889	0,0979	2,045	0,0339	0,0613	0,6795	0,0109	0,0627
Filtrat [$IV_{13}a$]								
	75,5987	0,1606	0,212	0,0035	0,3695	0,2594	0,0042	0,8368

Fe_2O_3		Cl				Molecular-Verhältn.		
		Angew. Subst	AgCl	Cl		$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl - 1 :$		
%	Mol.	gr	gr	%	Mol.	Na_2O	Fe_2O_3	Cl
1,318	0,0082	25,2008	0,1461	0,143	0,0040	1,274	1,932	0,9482
0,113	0,0007	25,2945	0,5103	0,499	0,0141	4,039	0,3879	7,76
0,029	0,0002	50,725	1,1940	0,582	0,0151	5,394	0,1127	9,432
0,026	0,0002	50,725	0,8636	0,421	0,0119	5,216	0,1331	9,653
7,498	0,0469	1,5552	0,0395	0,628	0,0177	0,084	0,3914	0,1479
7,469	0,0467	1,7330	0,0434	0,620	0,0174	0,0855	0,3908	0,1464
0,030	0,00019	50,4575	0,6338	0,311	0,0088	6,575	0,2577	12,13
0,031	0,00019	50,4575	0,6231	0,315	0,0089	6,425	0,2819	12,87
6,761	0,0424	0,7439	0,0121	0,404	0,0110	0,1979	0,3640	0,0977
6,690	0,0431	0,7201	0,0121	0,385	0,0110	0,1841	0,371	0,0943
0,032	0,0002	50,5960	1,1985	0,586	0,0165	9,679	0,2373	19,57
0,034	0,0002	50,5960	1,0843	0,531	0,0149	9,443	0,2767	19,41
4,320	0,0270	3,1935	0,0439	0,3398	0,09585	0,1054	0,3374	0,1196
4,390	0,0275	3,4333	0,0415	0,2987	0,00842	0,0927	0,3614	0,1109
0,041	0,0003	50,5885	1,4951	0,73075	0,02061	10,763	0,3007	24,161
0,044	0,0003	50,5885	1,5175	0,74173	0,0209	10,670	0,3066	23,23
5,511	0,0345	3,0888	0,0411	0,3290	0,00928	0,086	0,3875	0,1042
5,500	0,0345	2,8777	0,0349	0,2991	0,0084	0,079	0,3867	0,09445
1,327	0,0083	3,4999	0,0525	0,3709	0,01046	0,3629	0,2503	0,3152
1,310	0,0082	—	—	—	-	0,3232	0,2424	-
1,'07	0,0069	25,2000	0,1158	0,1136	0,0032	1,19	1,974	0,911


Mole
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
24 Mol
Cl
Na 2 O
Fe2 O3
10' 20' 30' 40' 50'
1 St.
2 St.
5 St.
24 St.
5 Tage
Filtrate.
Zeit

noch deutlicher. Aus dieser kann man unter anderen auch ersehen, dass die Umsetzung im Anfang sehr rasch verläuft, während sie im letzten Stadium sehr langsam von statten geht.

Um diese letzten Beobachtungen zu erklären, muss man annehmen, dass wir es hier nicht mit reinen Jonenreaktionen zu tun haben, da solche ja schnell ablaufen, sondern dass neben- und nacheinander verschiedene Vorgänge mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgten. Die Art und Weise der Umsetzung wird noch komplizierter durch Mitwirkung der hydrolytischen Spaltung, welche sowohl die Ausgangslösungen selbst als auch die gebildeten Zwischenprodukte erfahren.

Aus der letzten Versuchsreihe, besonders aus der beigefügten Kurve dieser Reihe, lässt sich erkennen, dass die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Jonen reagieren nicht nur untereinander verschieden ist, sondern dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch in verschiedenen Stadien des Umsetzungsprozesses bei ein und demselben Jon eine wechselnde ist. Sie ist in den ersten Phasen, bis zu 23 Min., sehr gross, wird dann aber plötzlich kleiner und nimmt dann stetig ab je mehr sich der Umsetzungsprozes seinem Endpunkt nähert.

III. Versuchsreihe.

Um noch einen deutlicheren Einblick in den Verlauf der Umsetzung zu erhalten, wurde die folgende Versuchsreihe angestellt. Bisher wurden immer die entsprechenden molekularen Mengen auf einmal zusammengegossen; die folgenden Versuche wurden in der Weise variiert, dass zu dem Gesamtvolumen der einen Lösung, von dem entsprechenden Volumen der andern je $^1/_{10}$ Molekul in ganz bestimmten Zeitabständen (10 Min.) hinzugefügt wurde. Und zwar wurde einmal die Silikatlösung zur Eisenlösung $^{10}/_{1}$tel molekülweise gegeben, dann umgekehrt.

I. Silikatlösung zur Eisenlösung:

Angewandt wurden 62,3 ccm $FeCl_3$ lösung, und die äquimolekulare Menge Silikatlösung 43,8 ccm, alle 10 Min. 4,4 ccm zu titriert. Während der ersten 50 Min. und nach Hinzufügung von ca. $^1/_2$ Mol Na_2SiO_3 blieb die Lösung vollkommen klar, färbte sich jedoch stetig dunkeler.

Nach weiteren 10 Min. bei Zusatz von $^6/_{10}$ Mol Na_2SiO_3 trat eine deutliche Trübung ein.

Nach weiteren 20 Min. und Zusatz von $^8/_{10}$ Mol Na_2SiO_3 bildete sich ein bleibender voluminöser Niederschlag. Der Rest wurde langsam tropfenweise zugesetzt.

Dieser Versuch zeigt demnach, dass in dem Moment, wo $^8/_{10}$ Mol Na_2SiO_3 1 Mol $FeCl_3$ zugesetzt worden sind, die Niederschlagsbildung beginnt.

Der Bodenkörper Vb hat folgende Zusammensetzung:

Bodenkörper $Vb_{1,0}$

Angewandt: 3,1090 g

Gefunden: 0,1722 g SiO_2; 5,539%, 0,0917 Mol.

0,1596 g Fe_2O_3; 5,135%, Fe_2O_3; 0,0321 Mol.

$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}3505.$

Da bei diesen Versuchen speziell der Kieselsäure- und Eisengehalt von Interesse ist, wurde in dieser Reihe nur SiO_2 und Fe_26_3 festgestellt.

II. Eisenlösung zur Silikatlösung.

Es folgt der umgekehrte Versuch.

Zu 43,8 ccm Na_2SiO_3 lösung werden 62,25 ccm $FeCl_3$-lösung in Zwischenräumen von 10 zu 10 Min. 10/tel molekularweise gegeben. Nach Zusatz einiger Tropfen bildete sich ein voluminöser heller Bodenkörper. Es wurden darum mehrere nach verschiedener Zeit und verschiedenem $FeCl_3$-Zusatz erhaltene Bodenkörper isoliert und untersucht.

Zunächst wurde ein Bodenkörper VIb analysiert, der sich gebildet hatte nach 20 Minuten und einen $FeCl_3$-Zusatz von $^2/_{10}$ Mol.

$VIb_{0,2}$ 1.) $Na_2SiO_3 : FeCl_3 = 1 : {}^2/_{10}$

Angewandt: 1,8274 g

Gefunden: 0,0579 g SiO_2; 3,168%; 0,0525 Mol.
0,0029 g Fe_2O_3; 0,158%; 0,001 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}0189$.

Der Niederschlag besteht also hauptsächlich aus Kieselsäure, bezw. Silikaten ohne Eisen.

2.) Der nächste Bodenkörper wurde erhalten nach einem Zusatz von ${}^5/_{10}$ Mol. $FeCl_3$.

$Na_2SiO_3 : FeCl_3 = 1 : {}^5/_{10}$.

$VIb_{0,5}$ a.) Angewandt: 3,0112 g.

Gefunden: 0,0825 g SiO_2; 2,740%; 0,0454 Mol.
0,0575 g Fe_2O_3; 1,910%; 0,0120 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}2633$.

noch immer überwiegen die Silikat-Jonen, doch ist die Zunahme des Eisengehaltes sehr erheblich.

b.) $Na_2SiO_3 : FeCl_3 = 1 : {}^5/_{10}$.

Angewandt: 2,8919 g.

Gefunden: 0,0798 g SiO_2; 2,759%; 0,0457 Mol.
0,0573 g Fe_2O_3; 1,981%; 0,0124 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}2713$.

$VIb_{0,75}$ 3.) $Na_2SiO_3 = 1 : {}^{75}/_{100}$.

Angewandt: 3,7630 g.

Gefunden: 0,0984 g SiO_2; 2,615%; 0,0433 Mol.
0,0771 g Fe_2O_3; 2,049%; 0,0128 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}296$.

Die Eisenmenge nähert sich langsam dem Wert 1 : 0,33.

4.) Nun wurden zwar die vollkommen äquimolekularen Volumina in Reaktion gebracht, aber es bildete sich nicht, wie bei dem in den Komponentenverhältnissen gleichen, nur in der Art des Zusatzes umgekehrten Paralell-Versuch, auf Zusatz der Na_2SiO_3 lösung zur FeCl lösung, ein voll-

ständig wasserhelles, klares Filtrat, sondern es war dunkelgelb bis braun.

Da dies eine unerwartete Erscheinung ist, wurde hier auch das Filtrat untersucht.

Bodenkörper: VIb 1,0.

$VIb_{1,0}$ a.) Angewandt: 3,5260 g.

Gefunden: 0,0876 g SiO_2; 2,485%; 0,041 Mol.
0,0746 g Fe_2O_3; 2,115%; 0,0132 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}3224$.

b.) Angewandt: 3,3110 g.

Gefunden: 0,0815 g SiO_2; 2,460%; 0,0407 Mol.
0,0662 g Fe_2O_3; 1,999%; 0,0125 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}3073$.

Filtrat VIa 1,0

Angewandt: 50,4535 g.

Gefunden: 0,0406 g SiO_2; 0,081%; 0,0013 Mol.
0,4227 g NaCl; 4,447%; 0,0716 Mol.
0,0417 g Fe_2O_3; 0,087%; 0,0005 Mol.

Angewandt: 20,1893 g

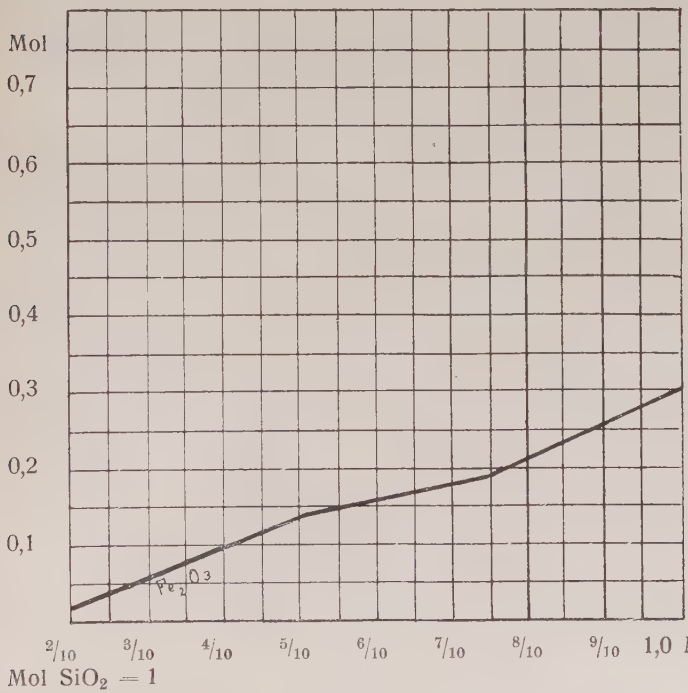
Gefunden: 0,0610 g AgCl; 0,747% Cl; 0,0210 Mol.
$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 5{,}3746 : 0{,}3882 : 15{,}816$.

Im Filtrat ist also noch viel Eisen und auffallend viel Cl gegen Na vorhanden, also muss im Niederschlage viel Na zurückgehalten werden.

Aus dem Vergleich der Analysen geht deutlich hervor, dass der Eisengehalt des Bodenkörpers ständig steigt, wie es ja bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht anders zu erwarten ist. Die beigefügte Kurve macht den Wechsel des SiO_2 und Fe-Gehaltes noch übersichtlicher.

Wie man beim 4. Versuch dieser Reihe sieht, entspricht Filtrat und Bodenkörper in keiner Weise denen bei dem umgekehrten Versuch. Es wird also hier trotz des langsamen $^{10}/_{tel}$ molekularweisen Zusatzes der Endpunkt des

Umsetzungsprozesses noch nicht erreicht. Wird aber das unter den letzten Bedingungen erhaltene Gemisch von Eisen- und Silikatlösung noch einige Stunden geschüttelt, so wird das Filtrat klar und farblos und der Endpunkt der Reaktion erreicht. Auch die Untersuchung zeigt, dass die Zusammensetzung dieses Bodenkörpers, dem früheren, bei dem der



Endpunkt der Reaktion festgestellt wurde, entspricht; doch ist damals die Reaktion noch weiter fortgeschritten gewesen, da $SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}35$, was dem Endwert 0,33 näher liegt.

Angewandt: 3,5444 g.

Gefunden: 0,1915 g SiO_2 5,403%; 0,0890 Mol.
0,1882 g Fe_2O_3 5,312%; 0,0332 Mol.
$SiO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 0{,}3714$.

IV. Versuchsreihe.

Sämtliche bisher geschilderten Versuche wurden mit wenigstens schliesslich äquimolekularen Mengen der Ausgangslösungen angestellt. Es sollen nun in der nächsten Reihe die Versuchsbedingungen in folgender Weise variiert werden:

1.) 2 Mol. $FeCl_3$ + 1 Mol. Na_2SiO_3 + 4 Mol. Na (OH)
2.) 1 „ $FeCl_3$ + 1 „ Na_2SiO_3 + 1 Mol. Na (OH)
3.) 1 „ $FeCl_3$ + 1,5 „ Na_2SiO_3
4.) 1 „ $FeCl_3$ + 1 „ HCl + 2 Mol. Na_2SiO_3
5.) 1 „ $FeCl_3$ + 3 „ HCl + 3 „ Na_2SiO_3

Hier ist auch, wie in Reihe V beim portionsweisen Zusatz ein Teil im Überschuss angewandt worden. Nun wird aber der Überschuss an starkem Jon, Cl oder Na, durch entsprechenden Zusatz von NaOH oder HCl ausgeglichen, sodass im Endzustand daraus neutrales NaCl gebildet werden kann. Der Überschuss an SiO_3 bezw. Fe wird hier somit durch H bezw. OH ausgeglichen, während in Reihe V dafür Na und Cl zur Verfügung standen. Daher muss deren Einfluss zu Tage treten.

Die berechneten Mengen der beiden Lösungen wurden wie immer in einem Zuge zusammengegossen. Es bildete sich sofort ein flockiger Bodenkörper, der bei dem ersten Versuch sehr dunkel gefärbt war, dann aber bei jedem der vier folgenden Versuche stetig eine hellere Farbe zeigte. Die Filtration wurde stets nach einer Stunde unterbrochen, verlief in allen Fällen glatt und das Filtrat zeigte keinerlei Trübung.

Die Reaktionsgemische reagierten von vornherein sämtlich neutral, während sie bei Hennis, der die Umsetzungen in ähnlicher Weise wechselte, saure Reaktion zeigten. Ferner waren sie hier, mit Ausnahme des 3. farblos, bei Hennis alle gefärbt. Dieser Gegensatz klärte sich in folgender Weise auf. Zu einer besonderen Portion des erhaltenen

neutralen Gemisches wurden nur wenige Tropfen Säure zugefügt, und es zeigte sich, dass nach dem Umrühren die über dem Bodenkörper befindliche Flüssigkeitsschicht ebenfalls gefärbt war. Die Filtrate von Hennis mussten also gefärbt sein, da sie sauer reagierten. Hier sieht man deutlich, wie sorgsam man die Mengen dosieren muss. Andrerseits geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass, wenn überhaupt, sicher nur in vollkommen neutralen Gemischen ein Reaktionsendpunkt wie er der Gleichung:

$$2\ FeCl_3 + 3\ Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\ NaCl$$

entsprechen würde, nach entsprechend langer Zeit erreicht werden kann. Wie erwähnt, wurde bei dem Mischungsverhältnis No. 3 ein gefärbtes Filtrat erhalten; es konnte festgestellt werden, dass hier der Reaktionsendpunkt zunächst nicht erreicht wird, oder wenigstens später als bei den anderen 4 Versuchen. Dies führt zu der Folgerung, dass die Reaktionen schneller verlaufen, wenn eines der Komponenten Fe oder SiO_3 im Überschuss angewandt wird — Na und Cl sind ja äquivalent abgeglichen, — wenn auch, wie später gezeigt wird, die Umsetzung bei äquimolekularen Mengen eine ausgiebigere ist.

In dieser Versuchsreihe wurde jeder einzelne Versuch zweimal angesetzt und der eine sofort, d. h. nach ca. 1 Std. filtriert; der andere erst nachdem das Reaktionsgemisch 5 Tage z. T. am Rührwerk gestanden hatte, um so die Zusammensetzung in einem bestimmten vergleichbaren Anfangs- und einem Endstadium festzustellen.

Schon rein äusserlich lässt sich sofort erkennen, dass die Vorgänge in den 5 Reaktionsgemischen verschiedenartig sind, da die Bodenkörper bei jedem folgenden Versuch heller werden.

I. Analysen der nach 1 Std. erhaltenen Filtrate:

VIIa_1 1.) 2 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 + 4 Na (OH).

Angewandt: 50,4705 g

Gefunden: 0,0058 g SiO_2; 0,012 %; 0,00019 Mol.
0,5102 g NaCl; 0,537 % Na_2O; 0,0081 Mol.
0,0267 g Fe_2O_3; 0,053 %; 0,0003 Mol.
1,4225 g AgCl; 0,697 % Cl; 0,0197 Mol.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 45{,}415 : 1{,}7409 : 103{,}3.$

Dieses Filtrat enthält also wenig Fe, noch weniger SiO_2, Cl ist im Überschuss; trotzdem Natronlauge vorhanden ist.

VIIIa_1 2.) 1 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 + 1 Na (OH).

Angewandt: 50,4500 g.

Gefunden: 0,0200 g SiO_2; 0,040 %; 0,0007 Mol.
0,4266 g NaCl; 0,449 % Na_2O; 0,0072 Mol.
0,0102 g Fe_2O_3; 0,020 %; 0,0001 Mol.
1,3509 g AgCl; 0,662 % Cl; 0,0187 „

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 11{,}02 : 0{,}1929 : 28{,}47.$

Die gelöste Menge Fe und SiO_2 ist grösser, SiO_2 überwiegt; Cl ist auch hier im Überschuss.

IXa_1 3.) 1 $FeCl_3$ + 1,5 Na_2SiO_3 + ...

Angewandt: 50,7210 g.

Gefunden: 0,0444 g SiO_2; 0,088 %; 0,0015 Mol.
0,4521 g NaCl; 0,473 % Na_2O; 0,0076 Mol.
0,0092 g Fe_2O_3; 0,018 %; 0,0001 Mol.
1,0684 g AgCl; 0,521 % Cl; 0,0147 Mol.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 5{,}253 : 0{,}0778 : 10{,}129.$

Die Menge Fe nimmt noch mehr ab; hier überwiegt Na. Das Ergebnis entspricht dem früher (III83a) erhaltenen.

Xa_1 4.) 1 $FeCl_3$ + 1 HCl + 2 Na_2SiO_3.

Angewandt: 50,4601 g.

Gefunden: 0,0199 g SiO_2; 0,039 %; 0,00065 Mol.
0,44078 g NaCl; 0,464 % Na_2O; 0,0075 Mol.
= Fe_2O_3; 0,00 %;
1,1684 g AgCl; 0,572 % Cl; 0,0161 Mol.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 11{,}433 : 0{,}0 : 24{,}724$ Mol.

Hier fehlt Eisen vollständig, trotzdem freie Salzsäure vorlag; auch die Menge SiO_2 ist gering. Cl ist im Überschuss.

XIa$_1$ 5.) 1 $FeCl_3$ + 3 HCl + 3 Na_2SiO_3

Angewandt: 50,4588 g.

Gefunden: 0,0140 g SiO_2; 0,028 %; 0,0005 Mol.
0,7294 g NaCl; 0,766 % Na_2O; 0,0124 Mol.
0,0168 g Fe_2O_3; 0,033 %; 0,0002 Mol.
2,3832 g Cl ; 1,168 % Cl; 0,0329 Mol.

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 26,65 : 0,4496 : 71,71.$

Die Menge SiO_2 ist noch geringer, aber Fe erscheint wieder; der Überschuss an Cl ist stark.

Eine klarere Übersicht gibt folgende Tabelle:

Filtrate:

	Versuchsbedingungen					Gefundene Molecular-Verhältn.			
	$FeCl_3$	HCl	Na_2SiO_3	NaOH	=	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Cl
1.	2	—	1	4		1	45,415	1,7409	103,3
2.	1	—	1	1		1	11,02	0,199	28,43
3.	1	—	1,5	—		1	5,253	0,0778	10,129
4.	1	1	2	—		1	11,433	0,000	24,724
5.	1	3	3	—		1	26,65	0,9496	71,71

In dieser Versuchsreihe wurden durch Wägungen auch die Mengenverhältnisse von Bodenkörper zu Filtrat in jedem einzelnen Falle festgestellt. Um dies zu erreichen, wurde in einem Becherglase, dessen Gewicht bekannt war, das gesamte Reaktionsgemisch gewogen. Dann wurde filtriert und zwar die Filtration mit Hilfe der Saugpumpe so reguliert, dass sie nach Ablauf einer Stunde beendet war. Nach der Wägung des so erhaltenen Filtrates, war das Verhältnis

von Filtrat zu Bodenkörper resp. von Bodenkörper zum gesamten Reaktionsgemisch leicht zu berechnen, wie folgt:

Bei Versuch 1: Bodenkörper 24,64 % vom Gemisch.
„ „ 2: „ = 37,41 % „ „
„ „ 3: „ = 40,13 % „ „
„ „ 4: „ = 36,58 % „ „
„ „ 5: „ = 16,70 % „ „

Wenn $FeCl_3$ und Na_2SiO_3 genau äquivalent sind, wird demnach die grösste Menge an Bodenkörper gewonnen, während bei einem Überschuss des einen oder anderen Ausgangsstoffes auch wenn Cl und Na durch starke Base resp. Säure neutralisiert sind, die Ausbeute geringer wird d. h. die Löslichkeit steigt.

Also auch bei einer derartigen Variierung der Versuchsbedingungen, lässt sich, wie aus den obigen Tabellen ersichtlich ist, ein deutlicher Gang erkennen.

Es folgen nun die Versuche, bei denen das Gemisch 5 Tage gestanden hat. Äusserlich ist an ihnen keine Veränderung zu bemerken. Die Reaktion ist ebenfalls neutral.

$VIIa_{120}$ 1.) 2 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 + 4 Na (OH)
Angewandt: 50,4876 g.
Gefunden: 0,0042 g SiO_2; 0,008 %; 0,0001 Mol.
0,6416 g NaCl; 0,675 %; Na_2O 0,0108 Mol.
0,0166 g Fe_2O_3; 0,033 %; 0,0002 Mol.
1,4765 g AgCl; 0,724 % Cl; 0,0204 Mol.

Molecularverhältnis:

$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl = 1 : 78{,}76 : 1{,}4941 : 148{,}12.$

Im Vergleich mit VIIa ist der absolute Gehalt von SiO_2 und Fe geringer geworden, der relative von Fe hat stärker abgenommen. Das Verhältnis Na : Cl hat sich umgekehrt, denn nun überwiegt Na.

$VIIIa_{120}$ 2.) 1 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 + 1 Na (OH)
Angewandt: 50,5611 g.

Gefunden: 0,0152 g SiO_2 0,030 %; 0,0005 Mol.
0,5058 g NaCl 0,532 % Na_2O; 0,0086 Mol.
0,0090 g Fe_2O_3 0,018 %; 0,0001 Mol.
1,6627 g AgCl 0,813 % Cl; 0,0229 Mol.
$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ = 1 : 17,181 : 0,224 : 46,091.

Hier ist gegen $VIIIa_1$ SiO_2 stärker ausgefallen als Fe, dessen relative Menge daher höher ist. Cl ist in höherem Überschuss, also ist mit SiO_2 auch Na verschwunden.

IXa_{120} 3.) 1 $FeCl_3$ + 1,5 Na_2SiO_3
Angewandt: 50,5883 g.
Gefunden: 0,0243 g SiO_2 0,048 % 0,0008 Mol.
0,6403 g NaCl 0,672 % NaO_2 0,0108 Mol.
0,0182 g Fe_2O_3 0,036 % 0,0002 Mol.
1,5776 g AgCl 0,771 % Cl 0,0218 Mol.
$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ = 1 : 13,600 : 0,28355 : 27,35.

Auch hier ist Fe und SiO_2 ausgefallen; der Cl-Überschuss ist gewachsen. Dies entspricht dem Ergebnis der früheren Reihe (IIIa 1440 u. a. ∞).

Xa_{120} 4.) 1 $FeCl_3$ + 1 HCl + 2 Na_2SiO_3.
Angewandt: 50,5530 g.
Gefunden: 0,0157 g SiO_2 0,031 %; 0,0005 Mol.
0,5534 g NaCl 0,581 % Na_2O; 0,0094 Mol.
— g FeO_3 — —
1,3964 g AgCl 0,683 % Cl; 0,0192 Mol.
$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ = 1 : 18,20 : 37,45.

Eisen hat sich nicht gelöst; SiO_2 ist weiter ausgefallen, dafür tritt Na auf, da der Cl-Überschuss abgenommen hat.

XIa_{120} 5.) 1 $FeCl_3$ + 3 HCl + 3 Na_2SiO_3
Angewandt: 50,4900 g.
Gefunden: 0,0046 g SiO_2 0,009 %; 0,00015 Mol.
0,7937 g NaCl 0,834 % Na_2O; 0,0134 Mol.
0,0146 g Fe_2O_3 0,029 %; 0,0002 Mol.
2,4508 g AgCl 1,200 % Cl; 0,0338 Mol.
$SiO_2 : Na_2O : Fe_2O_3 : Cl$ = 1 : 89,06 : 1,200 : 224,59.

Die gelösten Mengen haben sich verringert, doch bleibt Fe stärker in Lösung, trotzdem die Menge Cl abnimmt.

	Versuchsbedingungen					Gefundene Molecular-Verhältn.			
	$FeCl_3$	HCl	Na_2SiO_3	$Na(OH)$	=	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Cl
1.	2	—	1	4		1	78,76	1,4941	148,12
2.	1	—	1	1		1	17,181	0,2238	46,091
3.	1	—	1,5	—		1	13,600	0,2835	27,358
4.	1	1	2	—		1	18,200	0,000	37,450
5.	1	3	3	—		1	89,06	1,200	224,59

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Filtrate und also auch die Bodenkörper eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben, dass aber doch je nach der Variierung der Versuchsbedingungen eine gewisse Regelmässigkeit herrscht. Die Mengenverhältnisse von Bodenkörper zu Filtrat sind, wie Wägungen ergeben haben, fast die gleichen geblieben wie bei den Parallelversuchen, die nach einer Stunde filtriert wurden, und weichen nur um geringe Prozente davon ab, wie folgende Zahlen zeigen:

Versuch 1 Bodenkörper — 24,90 % vom Gemisch.
„ 2 „ = 38,30 % „ „
„ 3 „ = 42,01 % „ „
„ 4 „ = 37,9 % „ „
„ 5 „ = 18,84 % „ „

Wie schon oben erwähnt wurde und wie aus all den beschriebenen Versuchen hervorgeht, haben wir es bei diesen Umsetzungen nicht mit nur einer einfachen Reaktion zwischen $FeCl_3$ und Na_2SiO_3 zu tun, sondern es handelt sich hier um zahlreiche, teils schneller teils langsamer erfolgende Umsetzungen, je nachdem die einzelnen Jonen-Gruppen leichter oder schwerer mit einander reagieren.

Die Hydrolyse, deren Wirkung hier noch hinzukommt, macht den Umsetzungsprozess noch verwickelter.

Um annähernd einen Einblick zu gewinnen in die Einzelreaktionen, die beim Umsetzungsprozess etwa erfolgen können und die Jonen resp. Jonengruppen, die an der Umsetzung möglicherweise teilnehmen, sei noch folgende Übersicht beigefügt.

Schon die beiden Ausgangslösungen selbst weisen folgende Jonengruppen auf:

Eisenchloridlösung.

$$FeCl_3 \rightarrow FeCl_2^{\cdot} \rightarrow FeCl^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Cl'$$

Durch Einwirkung der Hydrolyse entstehen folgende Kombinationen:

$$\underset{Cl_2}{FeOH} + (H^{\cdot}); \quad Fe{=}^{\cdot}{}_{Cl}^{O} + (H^{\cdot}); \quad Fe^{\cdot\cdot}_{OH} + (H^{\cdot})$$

$$Fe(OH_2) + (2\,H^{\cdot}); \quad Fe^{\cdot}_{OH_2} + (2\,H^{\cdot\cdot})$$

$$Fe(OH)_3 + (3\,H^{\cdot\cdot\cdot})$$

Silikatlösung:

$$Na_2SiO_3 \rightarrow NaSiO_3' \rightarrow SiO_3'' \rightarrow Na^{\cdot}$$

$$NaSiO_3H + (OH') \quad SiO_3H' + (OH)'$$

$$SiO_3H_2 + (OH'').$$

Es kommen also in beiden Flüssigkeiten zahlreiche einfache und komplexe Jonen neben undissociierten Anteilen vor.

Auch folgende Dissociationen kommen wegen des amphoteren Charakters in Betracht:

$$Fe^{O'}_{OH} + (H^{\cdot}); \text{ daraus } Fe^{ONa}_{(OH)_2}$$

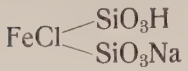
$$H_2SiO_3; \; OSi^{\cdot}_{OH} \text{ daraus } OSi^{Cl}_{OH}$$

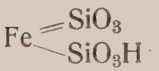
Den entsprechend verschiedenartig sind nun auch die Produkte die beim Zusammentritt der verschiedenen Gruppen entstehen können, z. B.:

$FeCl_2\ SiO_3H$

$FeCl_2\ SiO_3Na$

$FeCl\ (SiO_3Na)_2$





$Fe\ (SiO_3)_3$

$FeClSiO_3$

$FeCl\ (SiO_3H)_2$

$Fe\ (OH)\cdot SiO_3$

$Fe\ (SiO_3H)_2$

$Fe\ (SiO_3Na)_2$

$Fe\ (SiO_3)_2$

$Fe\ (OH)_2\ SiO_3H$

$Fe\ (OH)_2\ SiO_3Na$

Welche von diesen möglichen Stoffen gebildet werden, hängt von den Umständen ab. Sie sind zu betrachten als instabile Zwischenstufen, über die hinweg die Reaktion einem stabilen Endzustand zustrebt, der wohl durch die Formelgleichung im allgemeinen angegeben wird, aber wie gezeigt auch nach vielen Tagen noch nicht vollständig erreicht ist.

Es ist natürlich, dass die Menge der wirksamen einfachen und komplexen Jonen am Beginn der Umsetzung am grössten ist und während ihres Verlaufes stets abnimmt. Damit hängt aber unmittelbar zusammen, dass mit der Abnahme der Jonenmenge auch die Reaktionsgeschwindigkeit geringer sein muss, wie es ja bei den vorangehenden Versuchen der Fall ist.

Zusammenfassung.

1.) Die über die Umsetzung zwischen Natriumsilikaten und Eisenchlorid in der Literatur noch vorhandenen Arbeiten genügen nicht, weil der Beobachtung der Zeitverhältnisse nicht genügend Aufmerksamkeit zugewendet ist.

2.) Eisenchlorid des Handels enthält weniger Chlor als dem Verhältnis 1 : 3 entspricht, mit der Zeit abnehmend.

3.) Fe und SiO_2 lassen sich analytisch nebeneinander genau bestimmen.

4.) Aus den Versuchen geht hervor, dass auch bei Anwendung von äquivalenten Mengen der Umsetzungsprozess keineswegs nach dem Schema:

$$2\ FeCl_3 + 3\ Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\ NaCl$$

verläuft, sondern weit komplizierter und namentlich von der Zeit abhängig ist.

5.) Die Reaktionsflüssigkeiten reagieren nach der Mischung im allgemeinen neutral.

6.) Es wurde festgestellt, dass der bei saurer Reaktion gebildete Bodenkörper mehr Natrium enthält, als der in einem neutralen Gemisch erhaltene trotz des Alkalizusatzes; der in alkalischem Gemisch erhaltene enthält wieder mehr Natrium und gleicht nahezu dem ersten.

7.) Beim Kochen des hellgelb gefärbten Filtrates bildet sich auch ein Bodenkörper; im Filtrat ist ein Mehrgehalt von Eisen zu konstatieren, wie auch die Farbenänderung von gelb in rot schon äusserlich zeigt.

8.) Bei der Filtration konnte beobachtet werden, dass die Filtrate verschiedene Farben zeigten, je nach Zeit und Dauer der Filtration. Es geht daraus hervor, dass bei der Umsetzung die Zeitverhältnisse eine ganz

besondere Rolle spielen. Aus diesem Grunde wurden dieselben in einer besonderen Versuchsreihe genau berücksichtigt.

9.) Aus diesen Versuchen geht hervor, das die Reaktion nicht einfach ist, sondern als eine Summe von Reaktionen aufgefasst werden muss. In den ersten Stadien des Prozesses enthält das Filtrat noch beträchtliche Mengen von Eisen und SiO_2, wie auch die Farbe des Filtrats zeigt, weniger Na und Cl. Im späteren Verlauf wird das Filtrat wasserhell, enthält nur noch Spuren von Fe und SiO_2 die in den Bodenkörper übergehen, dafür aber reichliche Mengen Na und Cl, wie es die Formel:

$$2\ FeCl_3 + 3\ Na_2SiO_3 + Fe_2\ (SiO_3)_3 + 6\ NaCl$$

ausdrückt. Es ist also hier der Endpunkt der Reaktion eingetreten.

10.) Es wurde festgestellt, dass nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion in verschiedenen Stadien des Prozesses eine verschiedene ist, sondern dass

11.) auch die einzelnen Gruppen oder Jonen untereinander verschieden schnell reagieren.

12.) In einer weiteren Reihe wurde untersucht, wie sich die Reaktionsgemische verhalten, wenn zu dem Volum der einen Lösung das Volum der andern zehntelmolecularweise zugesetzt wird. Hierbei wurde festgestellt, dass sich bei Zusatz der Silikatlösung zur Eisenlösung ein bleibender Niederschlag bildet nach Zufügung von $^6/_{10}$ Mol. Na_2SiO_2, während sich bei umgekehrter Zugabe sofort ein Bodenkörpex bildet. Die nach Zusatz von $^2/_{10}$, $^5/_{10}$, $^{75}/_{100}$ und $^{10}/_{10}$ Mol $FeCl_3$ gebildeten Bodenkörper wurden untersucht. Es ergab sich, dass im letzteren Falle der Reaktionsendpunkt nicht sofort, sondern erst nach kürzeren Stehen am Rührwerk erreicht wurde.

13.) Es wurden Mengenverhältnisse gewählt, bei denen ein Überschuss der einen Lösung vorhanden war, in dem

aber durch Säure resp. Alkali der Überschuss an starken Jonen, Na bezw. Cl neutralisiert war. Hierbei war zu bemerken, dass nur wenn das Reaktionsggemisch neutral reagiert, der Endpunkt der Reaktion erreicht werden kann.

14.) Bei der Feststellung der Mengenverhältnisse von Filtrat zu Bodenkörper während der letzten Versuche ergab sich, dass die Menge des Bodenkörpers am grössten ist, also die Löslichkeit am geringsten ist, wenn die beiden Ausgangslösungen in vollkommen äquimolekularen Verhältnis angewandt werden.

15.) Eine Übersicht über die in Frage kommenden Jonengruppen und Zwischenprodukte zeigt, dass man es bei dem Prozess mit verwickelten Vorgängen zu tun hat und sowohl die Anfangsprodukte selbst, als auch die gebildeten Zwischenprodukte der hydrolytischen Spaltung unterworfen sind.

16.) Die Arbeit ist wichtig für die Beurteilung der Vorgänge, die sich bei der Bildung und Ausfällung von Kolloiden abspielen. Besonders die letzte Reihe zeigt, dass man in neutraler Lösung nach Belieben Ausfällung oder Auflösung erzielen kann je nachdem man die Komponentenverhältnisse wählt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Jordis ausgeführt.

Es sei mir gestattet dem Herrn Prof. Dr. O. Fischer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie besonders dem Herrn Prof. Dr. Jordis für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung und für das mir in reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Karl, Otto, Paul Lincke, protestantischen Glaubens, grossherzoglich-sächsischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 29. Juni 1879 zu Stassfurt als Sohn des Apothekers Carl August Lincke und seiner Ehefrau Johanne geb. Lindemann. Ich besuchte zunächst das königliche humanistische Gymnasium zu Erfurt, wo ich 1900 die Reifeprüfung bestand. Dann studierte ich Chemie in Jena, Leipzig, Marburg, an der techn. Hochschule zu München und Erlangen, wo ich am 20. Mai 1908 die Promotionsprüfung ablegte.